Zur Kenntnis der Toluolsulfinsäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät, Sektion II, der Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 13. März 1912

von

HANS LANGKAMMERER

aus ANSBACH.

ANSBACH.
Druck von C. Brügel & Sohn.
1912.

Zur Kenntnis der Toluolsulfinsäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät, Sektion II, der Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 13. März 1912

ACAD.
LUDWIG MAX.
BIBL.

von

HANS LANGKAMMERER

aus ANSBACH.

ANSBACH.
Druck von C. Brügel & Sohn.
1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548309_0120

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professors Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Wintersemester 1909/10 bis zum Wintersemester 1911/12 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozenten Dr. phil. et ing. A. Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozenten Dr. phil. et ing. A. Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Einleitung.

Durch die Entdeckung des Saccharins durch Remsen und Fahlberg[1]) und seine technische Darstellung wurde naturgemäß die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf das dabei als Nebenprodukt entstehende p-Toluolsulfochlorid und dadurch auch auf die p-Toluolsulfinsäure gelenkt, die sich ja aus dem Sulfochlorid durch Reduktion leicht erhalten läßt. Da diese aromatischen Sulfinsäuren sehr reaktionsfähig sind, schien mit ihrer Hilfe die Verwertung dieses Saccharinnebenproduktes vielleicht erreichbar.

Die Toluolsulfinsäure und vor ihr die Benzolsulfinsäure waren schon in den sechziger Jahren von Kalle[2]) und Otto[3]) durch Einwirkung von Zinkäthyl bezw. Natriumamalgam auf die betreffenden Sulfochloride dargestellt, und benzyl- bezw. toluolschweflige Säure genannt worden. Diese Arbeiten hatten dann eine Reihe von eingehenden Untersuchungen über die Darstellungsweisen und Reaktionen der Sulfinsäuren zur Folge, von denen vor allem die weiteren Arbeiten von R. Otto[4]) (z. T. in Gemeinschaft mit Gruber, Schiller, Pauly, Rössing, Tröger, Dammköhler u. a.), von

---

[1]) Ber. **12** (1879), 469.

[2]) Ann. **119** (1861), 153.

[3]) Ann. **142** (1867), 92.

[4]) Ann. **145** (1868), 10; **284** (1895), 300. Ber. **9** (1876), 1584, 1636; **10** (1877), 2181; **13** (1880), 1272; **18** (1885), 2493; **20** (1887), 2278; **24** (1891), 716; **26** (1893), 308. Journ. pr. Chem. [2] **30** (1884), 177; **37** (1888), 208.

Friedel und Crafts[1]), Adrianowsky[2]), Hinsberg[3]) und Hantzsch[4]) zu erwähnen sind.

Die technische Bedeutung der Sulfinsäuren nahm noch ganz beträchtlich zu, als es Gattermann[5]) gelang, durch Erweiterung der Landsbergschen[6]) Sulfonsäuredarstellungsmethode die Sulfinsäuren aus dem Diazoniumsulfat der betreffenden Amine mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Kupferpaste mit ca. 80% Ausbeute zu gewinnen. Bei Gegenwart von Alkohol und Natriumbisulfit erreichte die Baseler Chemische Fabrik[7]) mit der Gattermann schen Methode noch höhere Ausbeuten.

1897 untersuchte Hälssig[8]) die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die p-Toluolsulfinsäure und beobachtete dabei, daß die Aminsalze der Säure beim Erhitzen auf höhere Temperaturen stark gefärbte, zähe Massen geben.

Diese Schmelzen untersuchten später E. v. Meyer und Gmeiner[9]) näher und konnten u. a. in den wässerigen Auskochungen der Schmelze des p-toluolsulfinsauren Anilins p-toluolsulfosaures Anilin (Smp. 240°, schon von Hälssig beobachtet) und im Säureauszug eine Base von der Formel $C_{13}H_{13}NS$ feststellen.

Die Base $C_{13}H_{13}NS$ erforschte Heiduschka[10]) sehr eingehend und konnte für die von ihm aufgestellte Strukturformel

---

[1]) A. ch. [6] **14** (1888), 443; C. **88**, 1173.

[2]) J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **11** (1879), 119; Bull. Par. **31**, 495; C **79**, 484.

[3]) Ber. **27** (1894), 3259.

[4]) Ber. **30** (1897), 2548.

[5]) Ber. **32** (1899), 1136; D.R.P. 95830 (13. 11. 96) [By]; 100 702 (23. 9. 97) [By].

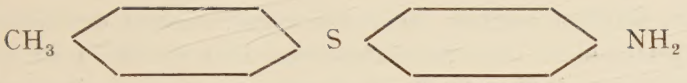
[6]) Ber. **23** (1890), 1454.

[7]) D.R.P. 130119 (14. 8. 00).

[8]) Diss. Rostock 1897; J. pr. Ch. [2] **56** (1897), 213.

[9]) J. pr. Ch. [2] **63** (1901), 178.

[10]) Diss. Dresden 1901; J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.



vollgültige Beweise erbringen; durch zahlreiche Derivate belegte er das Vorhandensein einer primären Amidogruppe und den Sulfidcharakter der Base; die an und für sich schon wahrscheinliche Parastellung des Schwefelatoms zur Amidogruppe wurde durch die Bildung eines Chinons bei der Oxydation erhärtet. Der Base kam als Abkömmling des Thioanilins der Name p-Thio-p-tolylanilin zu.

Die homologen Thiotolyltoluidine wurden von E. Meyer[1]) untersucht. Das Thiotolyl-o-toluidin verhielt sich ganz ähnlich dem Thiotolylanilin; das Thiotolyl-m-toluidin konnte zwar erhalten werden, war aber bedeutend weniger reaktionsfähig; eine analoge Paraverbindung bildete sich dagegen nicht — ein weiterer Beweis dafür, daß das Schwefelatom in diesen Verbindungen die Parastellung zur Amidogruppe einnimmt.

Im Gegensatz zu diesen Schmelzmethoden bei hohen Temperaturen gelang es O. Hinsberg[2]), das p-Thiophenylanilin durch Zusammenschmelzen von Benzolsulfinsäure und viel überschüssigem Anilinchlorhydrat bei Wasserbadtemperatur darzustellen.

Nach dieser Methode konnte Heiduschka[3]) auch das von ihm beschriebene Thiotolylanilin erhalten; die Ausbeute war hierbei ungefähr die gleiche wie bei den früheren Schmelzen. In der gleichen Arbeit beschreibt Heiduschka auch das p-Thio-p-tolyl-α-Naphtylamin und untersucht das Verhalten des Acetanilids, der Phenole und Naphtole bei der Sulfinsäureschmelze. Vor allem aber stellte er eingehende Versuche über die chemischen Vorgänge bei diesen Schmelzen an und erörterte die Bildungsmöglichkeit der dabei entstehenden Sulfide.

---

[1]) Dissertation Dresden 1902; J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 283.

[2]) Ber. **36** (1903), 107.

[3]) Dissertation München 1907; J. pr. Ch. [2] **81** (1910), 320.

Seitdem erschien über das engere Gebiet der Sulfinsäureschmelzen nur eine Arbeit von E. von Meyer und Schwabe[1]) über die Zersetzungsweisen vierfach alkylierter Ammoniumverbindungen. Die zahlreiche weitere Literatur über Sulfinsäuren[2]) bewegt sich nach anderer Richtung und gibt keine weiteren Beiträge über die Sulfinsäureschmelze.

Trotz dieser vielen, z. T. sehr eingehenden Arbeiten über Sulfinsäuren und speziell über den Schmelzprozeß der sulfinsauren Amine erschienen doch einige Fragen auf diesem Gebiet einer weiteren Behandlung wert.

Da vor allen Dingen die Herstellung der bei den Schmelzen entstehenden Sulfide mit großen Schwierigkeiten namentlich infolge der schlechten Ausbeute verknüpft ist, versuchte ich zunächst, ob sich nicht durch geeignete Änderungen an der Darstellungsmethode eine bessere Ausbeute ermöglichen lasse, ohne das Produkt wesentlich zu verteuern, wie es bei dem Hinsbergschen Verfahren durch Anwendung eines großen Überschusses der Amine der Fall ist. Auch war es von Interesse, das Verhalten der Sulfinsäuren gegen Anilinderivate mit anderen als Methylgruppen zu studieren, vor allen Dingen gegen Chlorsubstitutionsprodukte, wie Chloranilin und hydroxylhaltige Amine, wie Anisidin.

---

[1]) Abh. d. math.-phys. Kl. d. sächs. Ges. der Wiss. **31** (1908), 179; C **09** II, 1800.

[2]) Über die Darstellung der Sulfinsäuren erschienen folgende Veröffentlichungen: Rosenheim, Ber. **37** (1904), 2152; D.R.P. 171789 (16. 9. 05) Knoll & Co.; Knövenagel Ber. **41** (1908), 3315; Smiles und Le Rossignol, Proc. Chem. Soc. **24**, 61, C **08** II, 237; Thomas, Journ. Chem. Soc. London **95**, 342, C **09** I, 1650; Fromm Ber. **42** (1909), 3816; Fichter Ber. **42** (1909), 4308; **43** (1910), 3032; D. R. P. 224019 (27. 8. 08) Höchst.

Von den zahlreichen Arbeiten über das chemische Verhalten der Sulfinsäuren seien erwähnt:

Kohler und Reimer, Am. Chem. J. **31**, 163, C **04** I, 874; Tröger und Hille, J. pr. Ch. [2] **71** (1905), 201; Peters, Ber. **38** (1905), 2567; Hinsberg, Ber. **41** (1908), 2836, 4294; Hilditch, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1618, C **08** II, 1572; **97**, 2579, C **11** I, 642; Ber. **41**, (1908) 4113. — D.R.P. 147634 (15. 11. 02) Höchst; 180667 (16. 9. 05) Knoll & Co.

Außerdem wurde auch das Verhalten der o-Toluolsulfinsäure bei der Schmelze mit Aminen untersucht.

Die nachstehende Arbeit zerfällt daher in folgende Teile:

I. Über die Schmelze der p-Toluolsulfinsäure mit Anilin.

II. Über das Verhalten von o-Anisidin und o-Chloranilin gegen p-Toluolsulfinsäure.

III. Über das Verhalten des Anilins gegen o-Toluolsulfinsäure.

I.

Über die Schmelze der p-Toluolsulfinsäure mit Anilin.

Diese Schmelze wurde ursprünglich von Heiduschka[1]) nach dem Vorgang Gmeiners[2]) folgendermaßen ausgeführt: „Toluolsulfinsaures Anilin erhitzt man im Ölbad nach und nach auf ca. 215°". Bei diesem Prozeß färbt sich das Produkt bekanntlich blau. Nach dem Erkalten wird die Masse von dem entstandenen p-toluolsulfosauren Anilin durch Auskochen mit Wasser befreit und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) mehrmals ausgekocht. Das so erhaltene, etwas blau gefärbte Salz wird mit Ammoniak zerlegt und die freie Base mit Äther aufgenommen (Ausbeute ca. 19%).

Eine wesentliche Vereinfachung dieser Methode wurde durch die Konstatierung der Tatsache[1]) erreicht, daß das direkte Verschmelzen molekularer Mengen Sulfinsäure und Base (letztere in geringem Überschuß) zu den gleichen Resultaten führt, wie die Salzschmelze; es konnte daher die Darstellung des Salzes, deren Ausbeute nur ca. 70% der Theorie beträgt, umgangen werden.

Wie schon erwähnt, stellte dann Heiduschka[3]) das Thiotolylanilin auch nach der Hinsbergschen

[1]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.
[2]) J. pr. Ch. [2] **63** (1901), 178.
[3]) J. pr. Ch. [2] **81** (1910), 320.

Methode[1]) durch Erwärmen von p-Toluolsulfinsäure und einem großen Überschuß von Anilinchlorhydrat bei Gegenwart von wenig Wasser mit 20% Ausbeute bei Wasserbadtemperatur her. Der Vorteil dieses Verfahrens beruht hauptsächlich in der Vermeidung der Farbstoffschmieren. Der Nachteil, daß man einen großen Überschuß von Base anzuwenden hat, macht sich zwar beim Anilin wegen seines billigen Preises weniger bemerkbar, bestimmte mich aber in Hinblick auf die von mir später zu untersuchenden Basen Anisidin und Chloranilin, zu dem Schmelzverfahren zurückzukehren. Ich versuchte daher durch verschiedene Modifikationen diese Methode in erster Linie unter Berücksichtigung der Ausbeute und Reinheit des entstehenden Sulfids zu verbessern.

Hier möchte ich einfügen, daß ich mir zu den Schmelzversuchen das in nachfolgender Skizze wiedergegebene Fraktionierkölbchen (Abb. 1) von ca. 150 ccm Inhalt konstruierte und mit Vorteil bei meinen Versuchen verwendete.

A ist das Ablaufrohr für die bei der Schmelze entstehenden Destillationsprodukte, E das Einfüllrohr für die in Reaktion tretenden Substanzen, T das Thermometer. Die Rinne R geht innen um den ganzen Kolbenhals und verhütet das Zurücklaufen der sich oberhalb des Abflußrohres A kondensierenden Destillationsprodukte in den Kolben. Einer weiteren Erläuterung bedarf die Abbildung wohl nicht. Die im Kolbenhals angebrachte Rinne war vor allem bei dem wenige Grade unter der Endtemperatur siedenden Anisidin und Chloranilin zur Vermeidung des Rücklaufens des oben kondensierten Amins wertvoll.

Da die bei den Schmelzen vor sich gehende Sulfidbildung ohne Zweifel auf einer Reduktion der Sulfinsäure beruht, lag der Gedanke nahe, statt der Sulfinsäure das Sulfochlorid mit Anilin zu verschmelzen, namentlich da das letztere manchmal bequemer zugänglich ist als die Sulfin-

[1]) Ber. **36** (1903), 114.

säure. Ich versuchte daher, durch Verschmelzen äquivalenter Mengen p-Toluolsulfochlorid und Anilin zu dem Thiotolylanilin zu gelangen. Die Schmelze färbte sich unter

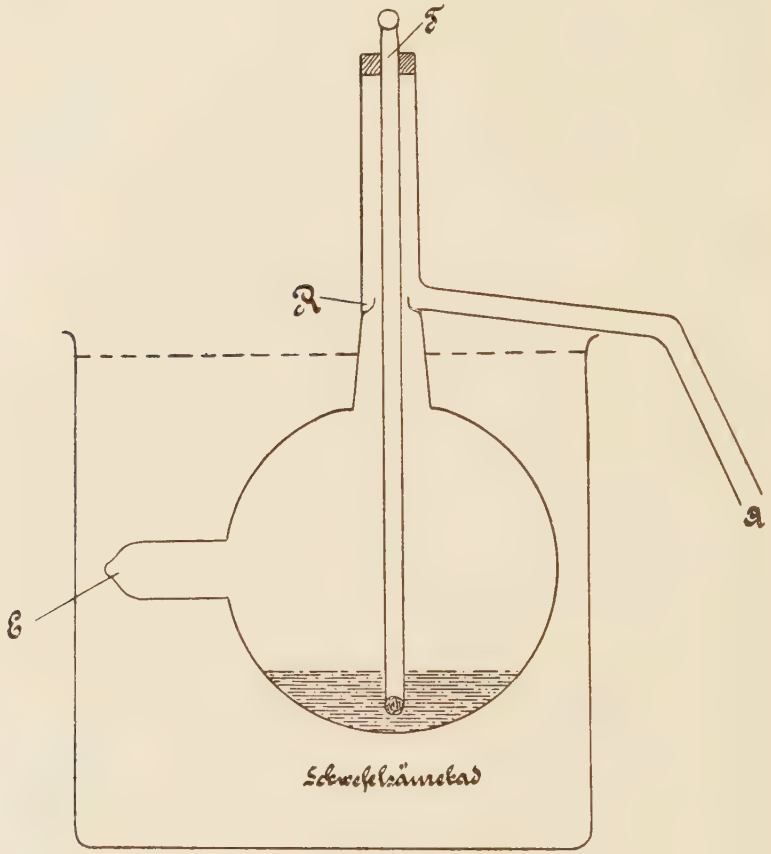


Abbildung 1.

Salzsäurebildung ebenfalls blau; bei näherer Untersuchung derselben zeigte sich aber, daß sich nur das Anilid der p-Toluolsulfosäure[1]) gebildet hatte. Nach mehrmaligem Umlösen

[1]) Müller, Ber. **12** (1879), 1348; Brugnattelli, J. pr. Ch. [2] **47** (1893), 369; Remsen, Palmer, Am. Soc. **8** (1886), 242.

aus Alkohol und Entfärbung mit Tierkohle zeigten die weißen Kristalle den Smp. 103° und folgende Analysenwerte:

Analyse:

0,1310 g Substanz gaben 0,3020 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS$:	Gefunden:
C: 63,11%	62,88%
H: 5,30%	5,45%

Außerdem wurde auch das aus p-Toluolsulfochlorid und Anilin hergestellte Anilid selbst auf 220° erhitzt; es trat im wesentlichen hierbei keine Veränderung ein, das Sulfochlorid blieb unzersetzt, wie sich aus der folgenden Analyse ergab. Nicht einmal eine Farbstoffbildung war zu beobachten.

Analyse:

0,1300 g Substanz gaben 0,3014 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS$:	Gefunden:
C: 63,11%	63,23%
H: 5,30%	5,27%

Wenn ich auch bei diesem Versuche, die Sulfinsäure in der Schmelze durch das Sulfochlorid zu ersetzen, nicht zu dem gewünschten Resultat gelangte, so beweist die Bildung des gleichen blauen Farbstoffes, daß der Prozeß anfangs, solange sich noch nicht der größte Teil des Sulfochlorids in das Anilid umgesetzt hat, ähnlich verläuft wie bei der Sulfinsäure, und man kann daher mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sich auch hier Spuren des Sulfides bilden werden. Der Grund, warum keine weitere Umsetzung erfolgt, liegt sicher in der schon unter dem sonst beobachteten Umsetzungsoptimum (130°—170°) stattgehabten Bildung des auch bei höheren Temperaturen beständigen p-Toluolsulfosäureanilids.

Nach diesen Versuchen lag es nahe, statt des freien Anilins sein salzsaures Salz mit der p-Toluolsulfinsäure zu

erhitzen, wie es bei dem Hinsbergschen Verfahren[1]) bei Wasserbadtemperatur geschieht. Heiduschka beobachtete, daß die Sulfidbildung selbst mit Acetanilid vor sich geht, infolgedessen war kaum anzunehmen, daß die an die NH_2-Gruppe angelagerte Salzsäure bei der Schmelze hinderlich sein werde. Im Gegenteil erschien es nicht als ausgeschlossen, daß gerade durch die Anwesenheit der Salzsäure die bei diesem Prozeß in großem Maßstab vor sich gehenden Nebenreaktionen herabgedrückt und so vielleicht höhere Ausbeuten erreicht würden.

Der Chemismus der Wasserbadschmelze ist nach Hinsberg[1]) und Heiduschka[2]) ungefähr folgender: Bei dieser Schmelze bildet sich das Sulfid, außerdem verhältnismäßig viel Disulfoxyd. Hinsberg stellt für das Sulfid die Entstehungsgleichung

$$2\ RSO_2H + R'NH_2 \cdot HCl = RSO_3H + RSR'NH_2 \cdot HCl + H_2O$$

auf; das Disulfoxyd entsteht wahrscheinlich dabei als Zwischenglied. Heiduschka erklärt die Bildung des Disulfoxydes durch die Anwesenheit von Wasser bei 100°. Kocht man nämlich p-Toluolsulfinsäure mit Wasser, so entsteht p-Toluoldisulfoxyd und p-Toluolsulfosäure. Bei der Wasserbadschmelze sind die gleichen Bedingungen gegeben, außerdem wirkt noch das durch Hydrolyse des Anilinchlorhydrats gegenwärtige Anilin katalytisch.

$$3\ C_7H_7SO_2H = C_{7}H_7S_2O_2C_7H_7 + C_7H_7SO_3H + H_2O.$$

Bei den Schmelzen bei höherer Temperatur wurde festgestellt, daß das Toluoldisulfoxyd sich bei 130°—160° in der Schmelze neben Thiotolylanilin und Toluolsulfosäure vorfindet, bei höheren Temperaturen aber wieder verschwindet; dabei wäre die Umsetzung

[1]) Ber. **36** (1903), 114.
[2]) J. pr. Ch. [2] **81** (1910), 320.

$$C_7H_7S_2O_2C_7H_7 + 2\ C_6H_5NH_2 =$$
$$C_7H_7SO_2H \cdot NH_2C_6H_5 + C_7H_7SC_6H_4NH_2$$

denkbar. Das toluolsulfinsaure Anilin würde dann nach E. v. Meyer[1]) weiter reagieren:

$$\text{I.}\quad 2\ C_7H_7SO_2H \cdot NH_2C_6H_5 \longrightarrow$$
$$C_7H_7SO_3H \cdot NH_2C_6H_5 + C_7H_7SOH \cdot NH_2C_6H_5.$$
$$\text{II.}\quad C_7H_7SOH \cdot NH_2C_6H_5 - H_2O \longrightarrow$$
$$C_7H_7S \cdot NHC_6H_5 \longrightarrow C_7H_7SC_6H_4 \cdot NH_2.$$

Nach diesen theoretischen Voraussetzungen war die Bildung des p-Thio-p-tolylanilins beim Verschmelzen von salzsaurem Anilin und p-Toluolsulfinsäure mit Sicherheit anzunehmen, denn die anscheinend wichtige Dissoziation des Anilinchlorhydrats, die bei dem Hinsberg schen Verfahren durch Anwesenheit von Wasser bedingt ist, wird hier durch die angewandten hohen Temperaturen bewirkt.

Die Schmelze wurde folgendermaßen ausgeführt:

26 g Anilinchlorhydrat und 30 g p-Toluolsulfinsäure wurden in einem der beschriebenen Kolben verschmolzen. Zum Auffangen der Destillationsprodukte wurde Wasser vorgelegt. Der Kolben wurde langsam auf 215° erhitzt; zwischen 140 und 170° trat eine sehr lebhafte Reaktion unter reichlicher Salzsäureentwickelung ein; über 170° blieb die wie gewöhnlich blauviolett gefärbte Schmelze ruhig fließend ohne weitere Destillation.

Im Retortenhals waren die fast immer beobachteten federartigen Kristalle in ziemlicher Menge vorhanden. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze zuerst mehrmals mit Wasser, dann ca. zehnmal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht.

Das vorgelegte Wasser wurde mit $\frac{n}{1}$ KOH (Indikator Kongorot) titriert und verbrauchte 82 ccm $\frac{n}{1}$ KOH; ölige

[1]) J. pr. Ch. **63** (1901), 178.

Bestandteile enthielt das Wasser nicht; nach dem Versetzen mit Lauge im Überschuß trat keine Trübung oder Anilinausscheidung ein. Auch die Diazotierung und Kuppelung der Lösung mit R-Salz ergab die Abwesenheit von Anilin.

Die wässerigen Auskochungen ergaben sofort einen dicken, flockigen Niederschlag von weißen, leichten Kristallen. Die überstehende Flüssigkeit war klar und schön rotviolett gefärbt. Die Kristalle waren nicht, wie erwartet, p-toluolsulfosaures Anilin, sondern p-toluolsulfosaures Thiotolylanilin, wie sich aus Schmelzpunkt und Analyse ergab. Außerdem konnte im Filtrat p-toluolsulfosaures Anilin mit Hilfe des Schmelzpunktes (240°) und Salzsäure, die wahrscheinlich als Anilinchlorhydrat vorlag, nachgewiesen werden.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene

p-toluolsulfosaure p-Thio-p-tolylanilin

läßt sich durch Mischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten und Ausfällen des gebildeten Salzes mit Äther leicht herstellen. Es kristallisiert in gut ausgebildeten weißen Nadeln (Smp. 216°) und ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht, in Äther fast nicht löslich. Die Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl) ergab folgende Werte.

Analyse.

0,1553 g Substanz verbrauchten 4,10 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3NS_2$:	Gefunden:
N : 3,62%	3,70%

Das aus den wässerigen Auszügen der Schmelze isolierte Salz zeigt nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol ebenfalls den Schmelzpunkt 216° und gibt übereinstimmende Werte.

Analyse:

0,1352 g Substanz gaben 0,3062 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3NS_2$:	Gefunden:
C : 61,97%	61,77%
H : 5,46%	5,59%

Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes wurde durch wässerigen Ammoniak die freie Base abgeschieden. Die weißen Nadeln erwiesen sich dem Schmelzpunkt (72°) und den Analysenresultaten nach als p-Thio-p-tolylanilin.

Analyse:

0,1127 g Substanz gaben 0,2984 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NS$:	Gefunden:
C: 72,50%	72,21%
H: 6,09%	6,24%

Die salzsauren Auszüge waren stark dunkelblau gefärbt und beim Erkalten bildeten sich reichliche Mengen von salzsauren Thiotolylanilin vom Schmelzpunkt 188°.

Die Ausbeute an Thiotolylanilin betrug 25%, also ungefähr 5% mehr als nach den anderen Methoden. Vor allem aber waren die erhaltenen Salze der Base von Anfang an viel reiner, als es bei Versuchen mit der alten Schmelzmethode erreicht werden konnte. Dieses Resultat zeigte, daß tatsächlich die Annahmen, die mich veranlaßten, das salzsaure Anilin mit der Toluolsulfinsäure zu verschmelzen, richtig waren; ganz besonders vorteilhaft erwies sich diese Änderung der Methode bei den später von mir ausgeführten Schmelzen mit Anisidin, Chloranilin und o-Toluolsulfinsäure.

Mit dem bei diesen Schmelzen erhaltenen p-Thio-p-tolylanilin wurde eine Reihe von Reaktionen angestellt, um die Kenntnis dieses Stoffes noch zu erweitern.

Es wurde versucht, ein dem Platinsalz[1]) analoges Goldchloriddoppelsalz herzustellen. Es resultierte aber nur eine schwärzliche Masse von metallischem Glanz, deren Goldgehalt den berechneten ganz wesentlich überstieg; es scheint dabei eine partielle Reduktion der Goldlösung einzutreten.

Nach den Untersuchungen von Michaelis[2]) läßt sich bei primären aromatischen Aminen das Radikal Thionyl

[1]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.

[2]) Ann. **274** (1893), 179.

SO in die Amidogruppe einführen und zwar bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das mit Benzol übergossene Chlorhydrat der Base bei Wasserbadtemperatur nach der Gleichung:

$$RNH_2 \cdot HCl + SOCl_2 = C_6H_5N{=}SO + 3\ HCl.$$

Auf diese Weise gelang mir auch die Darstellung des Thionyl-p-thio-p-tolylanilins.

Durch Reaktion von Thioessigsäure[1]) mit der Base erhielt ich das von Heiduschka[2]) durch Acylierung mit Essigsäureanhydrid hergestellte p-Thio-p-tolylacetanilid.

Zu den homologen Propionyl-p-thio-p-tolylanilin führte in glatter Reaktion das Erhitzen der Base unter Druck mit einem Überschuß von Propionsäure-Anhydrid.

Heiduschka[3]) hat mit dem p-Thio-p-tolylanilin zahlreiche Schiff'sche Basen erhalten. Durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen der Base und des betreffenden Aldehyds erfolgte meist nach dem Erwärmen eine reichliche kristallinische Ausscheidung des gesuchten Kondensationsproduktes.

Ganz anders verhielt sich das von E. Meyer[4]) untersuchte p-Thio-p-tolyl-o-toluidin. Die freie Base lieferte nämlich bei Einwirkung von Aldehyden keine greifbaren Reaktionsprodukte. Erst bei Anwendung des salzsauren Salzes der Base wurden kristallisierende Kondensationsprodukte in größeren Mengen erhalten, die einen weit höheren Schmelzpunkt als die bisher bekannten Schiff'schen Basen aufwiesen. Die nähere Untersuchung zeigte nun, daß sich die betreffenden Schiff'schen Basen mit einem Molekül Salz-

---

[1]) Pawlewski Ber. **31** (1898), 661; **35** (1902), 110; Bamberger Ber. **35** (1902), 713;

[2]) u. [3]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.

[4]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 283.

säure gebildet hatten, was ja schon öfters beobachtet worden war[1]).

Es war nun interessant, zu erfahren, ob sich das salzsaure p-Thio-p-tolylanilin ebenso verhalten würde, wie das homologe Thiotolyltoluidin. Ich konnte tatsächlich durch Reaktion von Benzaldehyd und Salicylaldehyd mit dem salzsauren Salz der Base zu den entsprechenden Schiff'schen Basen mit Anlagerung eines Salzsäuremoleküls gelangen. Allerdings war die Ausbeute bei der Kondensation des freien Thiotolylanilins mit den beiden Aldehyden bedeutend größer.

Das salzsaure Thiotolylanilin scheint also in alkoholischer Lösung bei weitem weniger dissoziiert zu sein, als das homologe Toluidinderivat.

Ferner führte die Einwirkung von Vanillin auf das salzsaure Thiotolylanilin zu einem Kondensationsprodukt, während nach den Versuchen Heiduschkas[2]) bei Einwirken des Aldehyds auf das freie Amin keine Reaktion eintrat.

Der Vollständigkeit halber versuchte ich noch die Herstellung einiger weiterer Schiff'schen Basen mit verschiedenen, schwerer zugänglichen aliphatischen (Propyl- und Valeraldehyd) und aromatischen Aldehyden (Bromsalicyl-, Isophtal- und o-Nitrobenzaldehyd). Eine Reaktion trat sichtlich in allen Fällen ein; kristallinische Produkte lieferte aber nur Bromsalicyl- und Isophtalaldehyd.

Thionyl-p-thio-p-tolylanilin[3]).

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N = SO.$

2 g salzsaures Amin wurden in einem Kölbchen mit trockenem Benzol übergossen, dazu die berechnete Menge

[1]) Hantzsch, Ber. **34** (1901), 822.
[2]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.
[3]) Siehe Seite 17.

Thionylchlorid (in 10%iger Benzollösung) zugefügt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurde die grüngefärbte Benzollösung zum Kristallisieren gebracht. Es erfolgte eine feine kristallinische Ausscheidung, die sich in Benzol nach dem Reinigen mit Tierkohle mit gelber, in Alkohol mit violetter Farbe löste. Die konzentrierte alkoholische Lösung wurde mit Äther ausgefällt und der Körper so rein erhalten mit dem Schmelzpunkt 57°.

Analyse:

0,1746 g Substanz gaben 0,3092 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ONS_2$:	Gefunden:
S : 24,55%	24,32%

Die Kristalle zeigten das charakteristische Verhalten der Thionylamine: Nach dem Kochen mit Lauge ($RNSO + 2\ KOH = RNH_2 + K_2SO_3$) entwickelte verdünnte Schwefelsäure SO_2.

Einwirkung von Thioessigsäure[1]).

Von Interesse war, das Verhalten des Thiotolylanilins der Thioessigsäure gegenüber zu prüfen, weil wir es hier mit einem ziemlich großen und komplizierten Molekül zu tun haben, in dem sich außer der Amidogruppe noch eine Sulfidgruppe befindet. Bisher wurde beobachtet, daß die Thioessigsäure mit Aminen das betreffende Acetanilid gibt unter Austritt von Schwefelwasserstoff. Wenn auch große Wahrscheinlichkeit vorlag, daß hier die Reaktion im selben Sinne verlaufen würde, so war es immerhin, um allen Zweifel auszuschließen, von Wert, auch in diesem Falle die Vorgänge bei der Einwirkung der Thioessigsäure genau festzustellen. Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt: 2 g Base wurden mit überschüssiger Thioessigsäure, ohne zu erwärmen, vermischt; es trat sofort reichliche

[1]) Siehe Seite 18.

Schwefelwasserstoffentwickelung auf und die Masse erstarrte bald zu einem feinen Kristallbrei. Schon nach einmaligem Umlösen aus Alkohol zeigten die erhaltenen weißen Nädelchen den Schmelzpunkt 108° und auch die Analysenwerte weisen darauf hin, daß sich das schon von Heiduschka[1]) hergestellte p-Thio-p-tolylacetanilid $C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_2H_3O)$ gebildet hat.

Analyse:

0,1246 g Substanz gaben 0,3186 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{15}ONS$:	Gefunden:
C: 69,99%	69,72%
H: 5,88%	5,30%

Demnach reagiert die Thioessigsäure mit dem Thiotolylanilin in gleicher Weise wie mit den einfacheren Aminen unter Bildung eines Acetanilids.

Propionyl-p-thio-p-tolylanilin.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_3H_5O)$.

1 g Base wurde in einer kleinen Druckflasche mit überschüssigem Propionsäureanhydrid im Ölbad 2 Minuten auf 100° erhitzt. Es resultierte eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, die in Wasser gegossen, eine Zeit lang ölig blieb, dann nach Zersetzung des meisten unveränderten Anhydrides zu einer schwammigen Masse wurde, die auf Ton gestrichen sofort fast rein weiße Kristalle hinterließ. Der durch Umlösen aus absolutem Alkohol gereinigte Stoff war löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser und schmolz bei 113°.

Analyse:

0,1321 g Substanz gaben 0,3410 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{17}ONS$:	Gefunden:
C: 70,80%	70,40%
H: 6,32%	6,33%

[1]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.

Einwirkung von Aldehyden auf p-Thio-p-tolylanilin und auf sein salzsaures Salz.

Als Ergänzung zu den von Heiduschka hergestellten Schiff'schen Basen des Thiotolylanilins wurde zunächst versucht, mit verschiedenen anderen Aldehyden, nämlich mit Propyl- und Valeraldeyd, o-Nitrobenz-, Bromsalicyl- und Isophtalaldehyd, zu ähnlichen Kondensationsprodukten des Amins zu gelangen. Ich verfuhr dabei wie Heiduschka in der Weise, daß ich die alkoholischen Lösungen molekularer Mengen von Base und Aldehyd zusammenbrachte und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzte. In den meisten Fällen trat nur schwache Reaktion ein, die sich durch Farbenumschlag der Lösung und Ausscheidung von wenig pulverigem Niederschlag kenntlich machte. Einigermaßen quantitativ reagierten nur Bromsalicyl- und Isophtalaldehyd, weshalb auch nur die mit den letzteren erhaltene Stoffe näher untersucht werden konnten.

1, 3, 4-Bromoxybenzyliden-p-thio-p-tolylanilin.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N = CH \cdot C_6H_3(OH)Br$.

Das Kondensationsprodukt fiel sofort als feinpulveriger, chromgelber Niederschlag aus. Beim Umkristallisieren aus heißem, absolutem Alkohol schieden sich glänzende, braungelbe Blättchen ab, die bei 148° schmolzen und in Alkohol, Äther und Benzol löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich waren.

Analysen:

I. 0,1461 g Substanz gaben 0,3240 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.
II. 0,1996 g Substanz gaben 0,0957 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{16}ONBrS$:	Gefunden:
C : 60,28%	I. 60,48%
H : 4,05%	I. 4,18%
Br : 20,06%	II. 20,40%

*

m-Xylylidendi-p-thio-p-tolylanilin.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_7H_7 \\ CH = N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_7H_7 \end{cases}$$

Die Kondensation mit Isophtalaldehyd hatte Anspruch auf besonderes Interesse. Die geringe Literatur[1]) über diesen Körper enthält keinen Aufschluß über das Verhalten dieses Aldehyds Aminen gegenüber. Es war hier die Möglichkeit gegeben, daß die Reaktion in anderem Sinne als unter glatter Anilbildung verlaufen würde. Nach den umfangreichen Arbeiten von Eibner[2]) und a. m.[3]) konnte einfache Anlagerung des Amins erfolgen; es konnten sich Diphenaminverbindungen bilden und die Anwesenheit zweier Aldehydgruppen ließ auch die Annahme zu, daß nur eine derselben mit dem Amin reagieren würde, oder daß ähnliche Verhältnisse wie bei dem o-Phtalaldehyd eintreten könnten[4]). Die Reaktion wurde folgendermaßen ausgeführt: Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen der Komponenten fiel sofort ein reichlicher gelber Niederschlag aus, der in kurzer Zeit so dicht wurde, daß die ganze Flüssigkeit erstarrte. Der hier entstandene Stoff hatte im Gegensatz zu den bisher dargestellten Schiff'schen Basen des Thiotolylanilins die Eigentümlichkeit, sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther schwer zu lösen. Der äußerst feinkristallinische Niederschlag, der in der Lösung suspendiert weiß erschien, war in trockenem Zustand immer etwas gelblich. Der Stoff zeigte den Schmelzpunkt 163°.

Um nun einwandfrei festzustellen, ob sich das normale Kondensationsprodukt gebildet, oder ob der Isophtalaldehyd

[1]) Ber. **20** (1887), 2005; Ann. **311** (1899), 359; D.R.P. 121 788 v. 20. 12. 99 [By]; Ann. **347** (1906), 775.

[2]) Ann. **302** (1898), 334; **318** (1901), 58; **328** (1903), 121; **329** (1903), 210.

[3]) Hantzsch, Ber. **34** (1901), 822.

[4]) Thiele, Ann. **369** (1909), 287.

mit dem Thiotolylanilin in anderer Weise reagiert hatte, war es nötig, von dem erhaltenen Stoff eine größere Anzahl von Analysen auszuführen. Die Werte derselben lassen mit großer Wahrscheinlichkeit erkennen, daß die Reaktion im Sinne einer glatten Anilbildung verlaufen war. Es hatte sich das m-Xylylidendi-p-thio-p-tolylanilin gebildet.

Analysen:

I. 0,1452 g Substanz gaben 0,4085 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.

II. 0,1066 g Substanz gaben 0,2997 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

III. 0,1350 g Susbtanz gaben 6,5 ccm N bei 719 mm und 16,5°.

IV. 0,1268 g Substant gaben 6,2 ccm N bei 708 mm und 17,5°.

V. 0,1854 g Substanz gaben 0,1608 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{34}H_{28}N_2S_2$:	I.	II.	III.	IV.	V.
C: 77,22%	76,73%	76,68%	—	—	—
H: 5,34%	5,22%	5,48%	—	—	—
N: 5,30%	—	—	5,37%	5,35%	—
S: 12,14%	—	—	—	—	11,91%

Wie schon oben erwähnt[1]), hat E. Meyer[2]) durch Einwirkung von Aldehyden auf das salzsaure Salz des Thiotolyltoluidins die betreffenden Schiff'schen Basen unter Anlagerung eines Salzsäuremoleküls erhalten, während die freie Base fast gar nicht reagierte. Das freie Thiotolylanilin hingegen hatte sich mit den verschiedensten Aldehyden glatt kondensiert[3]). Es erschien daher wohl angebracht, auch das Verhalten des salzsauren Thiotolylanilins einigen Aldehyden gegenüber zu untersuchen. Ich wählte Benzaldehyd,

[1]) Siehe Seite 18.

[2]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 283.

[3]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.

Salicylaldehyd und Vanillin. Das letztere aus dem Grunde, weil die Darstellung einer Schiff'schen Base aus dem freien Thiotolylanilin und Vanillin nicht gelungen war.

Die Arbeitsweise war im wesentlichen die gleiche, wie bei den mit dem freien Amin hergestellten Basen. Nur wurde längeres Erhitzen wegen der leichten Dissoziierbarkeit des salzsauren Salzes vermieden. Bemerkenswert ist, daß der Schmelzpunkt der salzsauren Anile beim Aufbewahren infolge Salzsäureabgabe immer niedriger wurde.

Benzyliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$, HCl.

Dieser Stoff fiel als fester gelber Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren mit salzsäurehaltigem Alkohol erhielt ich gelbe, stark leuchtende Nädelchen, die sich rasch grünlich anfärbten und den Schmelzpunkt 164° zeigten. In Äther war das Salz nicht löslich; es war aber aus der alkoholischen Lösung erst durch einen sehr großen Überschuß von Äther ausfällbar.

Analyse:

0,1014 g Substanz gaben 0,0440 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}NClS$:	Gefunden:
Cl: 10,44%	10,73%

o-Oxybenzyliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N = CH \cdot C_6H_4(OH)$, HCl.

Bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf das saure Thiotolylanilin entstanden Kristalle, die einen unscharfen Schmelzpunkt besaßen. Sie bestanden wahrscheinlich aus einem Gemisch des freien Anils und seines Salzsäureanlagerungsproduktes, was vor allem aus der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol hervorging (das Chlorhydrat ist in Alkohol viel leichter löslich, als die freie Schiff'sche Base). Beim

Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol konnte ich durch vorsichtiges Einengen der Lösung oder durch Eingießen derselben in viel Äther das gesuchte Salzsäureadditionsprodukt in weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 175° und folgende Analysenwerte erhalten:

Analyse:

0,1608 g Substanz gaben 0,0631 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ONClS$:	Gefunden:
Cl : 9,97%	9,70%

Nach längerem Kochen der Kristalle mit reinem Alkohol gab der Niederschlag keine Chlorreaktion mehr. Das jetzt auskristallisierende Produkt hatte den Schmelzpunkt 114° und auch die Analyse zeigte, daß sich alle Salzsäure abgespalten hatte und die freie Schiff'sche Base[1]) entstanden war.

Analyse:

0,1448 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 723 mm und 10,5°.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ONS$:	Gefunden:
N : 4,39%	4,59%

Vanilliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat.

$(OH)(OCH_3)C_6H_3 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_7H_7, HCl.$

Dieser Stoff entstand bei der Kondensation von Vanillin mit dem salzsauren Salz der Base. Dabei trat schon nach geringem Anwärmen Reaktion ein. Es fielen reichliche Mengen eines voluminösen gelben Niederschlages aus, der vor allem in der Wärme leicht zersetzlich war. Filtriert man sofort ab, so läßt sich der Stoff leicht umkristallisieren. Auf Ton trocknet der Niederschlag zu einem feinen Pulver vom Schmelzpunkt 195°. Da Heiduschka[1]) mit der freien Base nicht zu dem gesuchten Anil gelangen konnte,

[1]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.

scheint bei der Bildung dieses Stoffes die Anwesenheit der Salzsäure als Kondensationsmittel unbedingt erforderlich zu sein. Wie hienach zu erwarten stand, hatte sich das salzsaure Vanillidenthiotolylanilin gebildet, was auch aus nachfolgenden Anlaysen hervorgeht.

Analysen:

I. 0,1222 g Substanz gaben 0,2920 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.
II. 0,1998 g Substanz gaben 6,9 ccm N bei 18° und 716 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2NClS$:	Gefunden:
C: 65,34%	65,17%
H: 5,23%	5,31%
N: 3,63%	3,82%

Schmelzversuche mit Dimethylanilin und p-Toluolsulfinsäure.

Es hat sich gezeigt[1]), daß das Acetanilid mit der Toluolsulfinsäure in gleicher Weise wie das nicht substituierte Anilin reagiert. Die Maskierung der Amidogruppe bildet also kein Hindernis für die Thiotolylanilinbildung; die Reaktion verläuft beim Schmelzprozeß unter Abspaltung von Essigsäure genau wie beim Anilin. Es war daher von Interesse, auch das Dimethylanilin, dessen Amidogruppe die beiden Methylradikale enthält, in der gleichen Weise zu verschmelzen, und den Verlauf der Reaktion näher zu untersuchen.

Es zeigte sich, daß beim Erhitzen molekularer Mengen von Dimethylanilin und p-Toluolsulfinsäure eine lebhafte Blaufärbung auftritt, die aber bei 200° fast wieder ganz verschwindet. Thiotolylanilin war in der Schmelze nicht nachweisbar. Im Destillat fanden sich wesentliche Mengen unveränderten Dimethylanilins vor, das sich durch die Bildung von Nitrosodimethylanilin bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Destillat kund gab. Diazobenzolchlorid entstand dabei nicht, was ich aus dem

[1]) Heiduschka, J. pr. Ch. [2] 81 (1910), 320.

Verhalten des so behandelten Destillates R-Salzlösung gegenüber erkannte; Anilin enthielt somit das Destillat nicht.

Beim Erkalten sammelten sich über der Schmelze ungefähr bei 60° einige Kubikzentimeter einer dunkelvioletten Flüssigkeit, die beim Abgießen sofort erstarrte; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Reinigen mit Tierkohle, erhielt ich feine, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 45° und folgenden Analysenwerten:

I. 0,1396 g Substanz gaben 0,3434 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
II. 0,1518 g Substanz gaben 0,2651 $BaSO_4$.

Gefunden:
C : 67,09%
H : 4,40%
S : 23,98%

Da der Schmelzpunkt des Stoffes dem des p-Thiokresols (43°) sehr nahe liegt, prüfte ich das Verhalten des obigen Stoffes gegen konzentrierte Schwefelsäure; es trat jedoch die für Thiokresol typische Blaufärbung nicht auf.

Weitere Versuche zur Konstitutionsermittelung stellte ich wegen Mangel an Untersuchungsmaterial nicht an.

Der wässerige Auszug der Schmelze ergab beim Einkochen einen braunen, schmierigen Rückstand, der auf Ton gestrichen ganz wenig gelbe Nädelchen hinterließ, die infolge der geringen Menge nicht näher untersucht werden konnten.

Aus den salzsauren Auszügen konnte ich ziemliche Mengen eines Stoffes isolieren, der aus Alkohol in weiße Blättchen kristallisierte und nach Analyse und Schmelzpunkt (46°) aus p-Toluoldisulfid $C_7H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_7H_7$ bestand.

Analyse:

0,1711 g Substanz gaben 0,4279 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$:	Gefunden:
C : 68,23%	68,20%
H : 5,73%	5,90%

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, erleidet also bei diesem Schmelzprozeß ein großer Teil der Sulfinsäure eine Reduktion zu dem Disulfid, während das Dimethylanilin größtenteils unverändert bleibt. Das Dimethylanilin hat sich also hier als bedeutend beständiger als das Acetanilid erwiesen.

II.

Über das Verhalten von o-Anisidin und o-Chloranilin gegen p-Toluolsulfinsäure.

Nachdem die Toluolsulfinsäureschmelzen außer mit Anilin schon mit Toluidinen und Naphtylaminen ausgeführt waren, lag es nahe, auch das Verhalten anderer aromatischer Amine, hauptsächlich solcher mit negativen Gruppen (OH, Cl), bei dem Verschmelzen mit Toluolsulfinsäure zu untersuchen. Bei der Auswahl der Amine war vor allem zu berücksichtigen, daß der Siedepunkt der Base nicht über und möglichst weit unter den bei dieser Reaktion angewandten Endtemperaturen liegt. Von diesem Gesichtspunkt aus kommen nur wenige Amine in Betracht; ich wählte die leichter zugänglichen Basen o-Anisidin und o-Chloranilin.

Es war anzunehmen, daß die Reaktion durch die negativen Substituenten und die dadurch bedingte geringere Basizität des reagierenden Amins im ungünstigen Sinne beeinflußt werden würde. Die Bildung eines entsprechenden Sulfids war ja wohl wahrscheinlich, aber nicht ohne weiteres zu erwarten.

Diese Voraussetzung wurde durch den Verlauf der Schmelzversuche vollkommen gerechtfertigt. Bei der Vornahme der Schmelzversuche nach dem ursprünglichen Ver-

fahren[1]) ergab sich nun, daß tatsächlich die Sulfidbildung eintritt, aber die Ausbeute war äußerst gering; sie betrug nur ca. 0,5%.

Bedeutend vorteilhafter erwies sich auch hier die von mir durch Anwendung des salzsauren Amins getroffene Änderung. Ich erhielt in beiden Fällen eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute; auch waren die resultierenden Kristallisationen reiner und ergaben besser ausgebildete Kristalle als bei den Schmelzen mit der freien Base.

Die Schmelzen unterschieden sich außerdem dadurch von den mit Anilinchlorhydrat ausgeführten, daß in den wässerigen Auszügen nur sulfosaures Anisidin bzw. Chloranilin, nicht aber sulfosaures Thiotolylamin nachgewiesen werden konnte.

Aus den salzsauren Auszügen schied sich beim Erkalten das Thiotolylanisidinchlorhydrat in weißen Blättchen ab, das salzsaure Thiotolylchloranilin als sehr voluminöser, flockiger Niederschlag. Die Temperatur bei der Schmelze wurde sehr langsam auf 225° gesteigert.

Das freie Thiotolylamin konnte in beiden Fällen nicht in einigermaßen analysierbarem Zustand erhalten werden. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salz- oder schwefelsauren Salzes mit wässerigem Ammoniak trat Trübung und schmierige Ausscheidung ein. Auch bei Aufnahme in Äther und Verdunsten der trockenen ätherischen Lösung resultierte nur eine schlecht aussehende Schmiere, die nicht in eine kristallinische Form übergeführt werden konnte. Die Stoffe verhielten sich also ganz so wie die von E. Meyer[2]) beim Verschmelzen der Toluidine erhaltenen Produkte. Infolgedessen wurden, auch um Materialverlust zu vermeiden, weitere Versuche, die Basen in einer besseren Form zu erhalten, aufgegeben und auch keine Analysen davon ausgeführt. Dagegen wurden ihre Salze näher unter-

[1]) Siehe Seite 15.

[2]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 283.

sucht und, so weit es die sehr geringe Ausbeute gestattete, Derivate zur näheren Charakterisierung der entstandenen Thiotolylamine hergestellt. Wie aus den früheren Untersuchungen[1]) über diese Stoffe hervorgeht, eignen sich dafür besonders Carbanil, Phenylsenföl und Benzaldehyd. Vom Thiotolylanisidin konnte das Carbanilderivat erhalten werden; Thiotolylchloranilin reagierte mit allen drei erwähnten Stoffen in zufriedenstellender Weise.

Um Vergleiche anstellen zu können, wurden gleichzeitig auch die entsprechenden, zum Teil in der Literatur noch nicht erwähnten Verbindungen des Anisidins und o-Chloranilins hergestellt und auch die sulfin- und sulfonsauren Salze dieser Basen näher beschrieben.

p-toluolsulfinsaures o-Anisidin.

$C_7H_7 \cdot SO_2H,\ H_2N \cdot C_6H_7 \cdot OCH_3$.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Hinzufügen der ätherischen Lösung von einem Molekül p-Toluolsulfinsäure zu einer solchen von etwas mehr wie einem Molekül o-Anisidin. Es erfolgte sofort Trübung und nach minutenlangem Schütteln ölige Ausscheidung, die nach weiterem Schütteln erstarrte und sofort abfiltriert wurde. Die Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 112° und waren in Äther und Wasser nicht löslich, dagegen leicht in Alkohol und Benzol. Die Analysenwerte rechtfertigen die Annahme, daß das erwartete p-toluolsulfinsaure o-Anisidin vorliegt.

Analysen:

I. 0,1006 g Substanz gaben 0,2231 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
II. 0,1684 g Substanz gaben 0,1367 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_3NS$:	Gefunden:
C: 60,17%	60,48%
H: 6,14%	6,14%
S: 11,48%	11,15%

[1]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263; [2] **81** (1910), 320.

p-toluolsulfosaures o-Anisidin.

$C_7H_7 \cdot SO_3H,\ H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Molekulare Mengen o-Anisidin und p-Toluolsulfosäure wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben und die eingeengte Lösung mit Äther versetzt. Dabei entstand eine rein weiße Ausscheidung eines feinkristallinischen Niederschlages vom Schmelzpunkt 150°, der in Alkohol und Wasser leicht, in Äther nicht löslich war.

Analyse:

I. 0,1470 g Substanz gaben 0,3055 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.
II. 0,1852 g Substanz gaben 0,1414 g $BaSO_4$[1]).

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_4NS$:	Gefunden:
C: 56,91%	56,68%
H: 5,80%	6,12%
S: 10,80%	10,49%

p-Thio-p-tolyl-o-anisidinchlorhydrat.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(OCH_3)NH_2,\ HCl$.

Wie schon erwähnt, konnte das freie Thiotolylanisidin nicht in genügend reinem Zustand erhalten werden, um analysiert werden zu können. Es wurde daher sein salzsaures Salz hergestellt. Dieses Salz wurde aus den Schmelzen nach dem Erkalten durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure in kristallinischer Form erhalten und durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle bei Gegenwart von freier Salzsäure gereinigt. Das Salz zeigte den Schmelzpunkt 215°, löste sich in Alkohol leicht, in Wasser, Benzol und Äther so gut wie nicht. Die Analysen ergaben folgende Werte:

---

[1]) Hiebei war 12 stündiges Erhitzen auf 300° nötig.

I. 0,0992 g Substanz gaben 0,2159 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
II. 0,1124 g Substanz gaben 0,0591 g AgCl.
III. 0,1325 g Substanz gaben 0,1093 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{16}ONClS$:	Gefunden:
C: 59,65%	59,35%
H: 5,72%	5,89%
Cl: 12,59%	13,00%
S: 11,38%	11,32%

p-Thio-p-tolyl-o-anisidinsulfat.

Dieses Salz wurde durch Erwärmen der salzsauren Base mit 50%iger Schwefelsäure erhalten und schmolz bei 196°. Nach dem gefundenen Wert für die angelagerte Schwefelsäure zu schließen, liegt vielleicht das Monosulfat vor, wie es von Mühlhäuser[1]) auch beim o-Anisidin beobachtet wurde.

Analyse:

0,1200 g Substanz gaben 0,0808 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_5NS_2$:	Gefunden:
H_2SO_4 : 28,57%	28,28%

p-Thio-p-tolyl-o-methoxydiphenylharnstoff.

$$CO < \begin{matrix} NH \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot S \cdot C_7H_7 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

2 g salzsaures Thiotolylanisidin wurden mit wässerigem Ammoniak zerlegt und die freigewordene Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit 0,9 g Carbanil versetzt und verdampft. Nach mehrmaligem Waschen mit Äther resultierte eine noch etwas bräunlich gefärbte Masse, die nach zweimaligem Umkristal-

[1]) Ann. **207** (1880), 239.

lisieren aus Alkohol und Entfärben mit Tierkohle ein rein weißes Produkt ergab. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 163°. Die Löslichkeit war in Alkohol groß; in Äther, Benzol und Wasser war der Stoff unlöslich.

Analyse:

0,1456 g Substanz ergaben 0,0912 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2N_2S$:	Gefunden:
S: 8,80%	8,60%

Zur Kontrolle wurde auch Carbanil auf die gleiche Weise auf o-Anisidin einwirken lassen; es bildete sich nach Schmelzpunkt (144°) und Analyse der schon von Ransom[1]) dargestellte Methoxydiphenylharnstoff.

Analyse:

0,1276 g Substanz ergaben 13,1 ccm N bei 719 mm und 16,5°.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N: 11,57%	11,45%

Der R-Salzfarbstoff des Thiotolylanisidins wurde durch Diazotierung einer Suspension der salzsauren Base mit Natriumnitrit bei 0° und Eingießen in eine sodaalkalische R-Salzlösung hergestellt. Die Nuance des Farbstoffes war ein wenig lebhaftes Himbeerrot.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das salzsaure Thiotolylanisidin.

Das salzsaure Thiotolylanisidin reagierte mit Benzaldehyd nur sehr schwach; es trat kaum merkliche Ausscheidung ein, die auch durch Erwärmen und durch Zusatz von Salzsäure nicht erhöht werden konnte.

---

[1]) Am. **23** (1901) 40.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene

Benzyliden-o-Anisidin

wurde aus o-Anisidin und Benzaldehyd hergestellt; es zeigte den Schmelzpunkt 64° und folgende Analysenwerte:

Analyse:

0,1402 g Substanz gaben 0,4098 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON$:	Gefunden:
C: 79,58%	79,72%
H: 6,21%	6,50%

p-toluolsulfinsaures o-Chloranilin.

$C_7H_7 \cdot SO_2H$, $H_2N \cdot C_6H_4Cl$.

Dieses Salz wurde durch Zusammenbringen der in Äther gelösten Komponenten dargestellt. Die rein weißen Kristalle schmolzen bei 130° und zeigten die Analysenwerte des erwarteten Salzes. Es war in Alkohol leicht, in Äther und Wasser nicht löslich.

Analyse:

0,2046 g Substanz gaben 0,1048 g AgCl und 0,1642 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2NClS$:	Gefunden:
Cl: 12,50%	12,66%
S: 11,30%	11,02%

p-toluolsulfosaures o-Chloranilin.

$C_7H_7 \cdot SO_3H$, $H_2N \cdot C_6H_4Cl$.

Das p-toluolsulfosaure o-Chloranilin wurde aus der vereinigten alkoholischen Lösung der Base und der Säure durch Ausfällen mit Äther als flockige Ausscheidung erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 198°. Das in Alkohol und Wasser lösliche Salz gab folgende Analysenwerte:

Analyse:

0,1632 g Substanz gaben 0,0794 g AgCl und 0,1238 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}NClS$:	Gefunden:
Cl: 11,83%	12,03%
S: 10,70%	10,42%

p-Thio-p-tolyl-o-chloranilinchlorhydrat.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_3(Cl) \cdot NH_2$, HCl.

Durch Auskochen der erkalteten Schmelze von p-Toluolsulfinsäure und salzsaurem Chloranilin mit verdünnter Salzsäure wurde dieser Stoff in leichten, flockigen Kristallmassen, die etwas blau angefärbt waren, erhalten. Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei Gegenwart von freier Salzsäure genügte, um den Stoff farblos zu erhalten. Er hatte den Schmelzpunkt 150° und löste sich nicht in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Die Analysen ergaben:

I. 0,1664 g Substanz gaben 0,3310 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
II. 0,1136 g Substanz gaben 0,1126 g AgCl.
III. 0,1358 g Substanz gaben 0,1100 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NCl_2S$:	Gefunden:
C: 54,53%	54,25%
H: 4,58%	4,76%
Cl: 24,78%	24,51%
S: 11,21%	11,12%

p-Thio-p-tolyl-o-Chloranilinsulfat.

Aus dem oben beschriebenen Chlorhydrat konnte dieses Salz durch Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden. Schmelzpunkt 143°.

p-Thio-p-tolyl-o-Chlordiphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_3(Cl) \cdot S \cdot C_7H_7 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Eine trockene ätherische Lösung von Thiotolylchloranilin, dargestellt aus dem Chlorhydrat durch wässeriges Ammoniak, wurde mit einem kleinen Überschuß von Carbanil versetzt und rasch zur Trockene verdampft. Der etwas rötlich gefärbte Rückstand wurde einige Male mit alkoholfreiem Äther gewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert; die jetzt erhaltenen rein weißen Nadeln schmolzen bei 190° und waren in Alkohol leicht löslich, praktisch unlöslich in Äther, Wasser, Benzol und Petroläther.

Analyse:

0,1488 g Substanz gaben 0,0924 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ON_2ClS$:	Gefunden:
S: 8,70%	8,53%

Der zur Kontrolle auf dieselbe Weise hergestellte o-Chlordiphenylharnstoff schmolz bei 181° [1]).

p-Thio-p-tolyl-o-Chlordiphenylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_6H_3(Cl) \cdot S \cdot C_7H_7 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Ein geringer Überschuß von Phenylsenföl wurde zu einer trockenen ätherischen Lösung des Thiotolylchloranilins zugegeben. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, aus der sich auch bei längerem Stehen nur ganz wenig Kristalle abschieden. Dagegen entstanden beim Hinzufügen von Ligroin, in dem Phenylsenföl löslich ist, größere Mengen noch etwas rötlich angefärbter Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelz-

[1]) Michael und Colb, Ann. **363** (1908), 93.

punkt 147° und folgende Analysenwerte aufwiesen. Der Stoff war in Äther, Ligroin, Benzol und Wasser unlöslich.

Analyse:

0,1066 g Substanz gaben 0,1280 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{11}N_2ClS_2$:	Gefunden:
S: 16,67%	16,49%

Der o-Chlordiphenylthioharnstoff, den ich mir zum Vergleich herstellte, schmilzt bei 130°.[1])

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf das salzsaure Thiotolylchloranilin ergab eine geringe Menge Kristalle vom Schmelzpunkt 185°. Das auf die gleiche Weise hergestellte o-Chloranilinderivat schmolz bei 218°.

Der R-Salzfarbstoff des Thiotolylchloranilins zeigte ebenfalls eine wenig lebhafte, rote Nuance.

Der ganze Verlauf der bei den mit o-Anisidin und o-Chloranilin ausgeführten Schmelzversuche, sowie die mit den aus den Schmelzen isolierten, wesentlichen Produkten dargestellten Derivate lassen es als sicher erscheinen, daß auch hier Sulfidbildung eingetreten ist.

Durch die von den beiden Produkten beschriebenen Derivate ist die Amidnatur der bei den Schmelzen erhaltenen Basen hinreichend bestätigt; aus der ganzen Entstehung dieser Stoffe und unter Hinzunahme des schon in der Einleitung Gesagten, stellen die isolierten Basen des p-Thio-p-tolyl-o-anisidin und das p-Thio-p-tolyl-o-chloranilin vor.

Hiezu sei noch bemerkt, daß ganz ähnlich wie bei dem Verschmelzen von p-Toluolsulfinsäure mit p-Toluidin[2]) auch mit p-Chloranilin keine Sulfidbildung beobachtet wurde. Es konnte aus den gemachten Schmelzen nur

---

[1]) Grosch, Ber. **32** (1899), 1089.

[2]) E. Meyer, J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 282.

p-toluolsulfosaures p-Chloranilin isoliert werden. Es ist dies ein weiterer, wenn auch indirekter Beweis dafür, daß bei der Bildung der Thiotolylamine das Schwefelatom das Bestreben zeigt, in Parastellung zur Amidogruppe zu treten. Den entstandenen Sulfiden dürfte also die Konstitution

beziehungsweise

zukommen.

Die Ausbeute an den entstandenen Basen Thiotolylanisidin und Thiotolylchloranilin stand zwar ganz bedeutend hinter der an Thiotolylanilin zurück, aber das abgeänderte Schmelzverfahren ermöglichte doch die Isolierung von wenigstens soviel Untersuchungsmaterial, um damit die im obigen beschriebenen Reaktionen anstellen zu können.

p-toluolsulfinsaures p-Chloranilin.

$C_7H_7 \cdot SO_2H$, $H_2N \cdot C_6H_4Cl$.

Dieses in der üblichen Weise durch Zusammenbringen der ätherischen Lösungen der Komponenten gebildete Salz schmolz bei 172° und war in Äther und Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich.

Analyse:

0,1438 g Substanz gaben 0,2888 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2NClS$:	Gefunden:
C: 55,00%	54,77%
H: 4,97%	5,04%

p-toluolsulfosaures p-Chloranilin.

$C_7 H_7 \cdot SO_3 H$, $H_2 N \cdot C_6 H_4 Cl$.

Das Salz bildete sich durch Mischung der alkoholischen Lösungen der Säure und der Base und wurde durch Äther aus der Lösung ausgefällt. Es war in Alkohol, Wasser und Benzol löslich, nicht aber in Äther. Schmelzpunkt 209°.

Analyse:

0,1955 g Substanz gaben 0,3705 g CO_2 und 0,0819 g $H_2 O$.

Berechnet für $C_{13} H_{14} O_3 NClS$:	Gefunden:
C: 52,06%	51,68%
H: 4,71%	4,69%

III.

Über das Verhalten des Anilins gegen o-Toluolsulfinsäure.

E. Meyer[1]) hat das Verhalten der drei Toluidine bei der Schmelze mit p-Toluolsulfinsäure untersucht, und gefunden, daß sich dieselben dabei ziemlich verschieden verhalten. Das o-Toluidin bildet ein Sulfid, das Metaderivat ebenfalls, aber in ganz wesentlich geringerer Ausbeute; bei dem p-Toluidin hingegen konnte kein Thiotolylamin erhalten werden. Bei all diesen bisher beschriebenen Thiotolylaminen steht das Schwefelatom der Säure paraständig zur Amidogruppe, wie auch Heiduschka[2]) für das p-Thio-p-tolylamilin nachgewiesen hat. Da nun im p-Toluidin diese Stellung besetzt ist, so kann hier die Sulfidbildung in derselben Weise wie bei den anderen Aminen nicht vor sich gehen. Eine gleiche Beobachtung konnte auch beim Naphtylamin gemacht werden[3]): während das α-Naphtylamin, bei dem die Parastellung frei ist, ein Sulfid bildete, reagierte β-Naphtylamin nicht in dieser Richtung.

Um nun zu erfahren, ob auch bei den Toluolsulfinsäuren in ähnlicher Weise die Stellung der Methylgruppe einen

[1]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 283.
[2]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.
[3]) J. pr. Ch. [2] **81** (1910), 320.

Einfluß auf die Sulfidbildung habe, wurden Schmelzversuche mit der o-Toluolsulfinsäure angestellt.

Während die p-Toluolsulfinsäure der Gegenstand zahlreicher Arbeiten war[1]), wohl hauptsächlich um die Frage der Verwertung des bei der Saccharinfabrikation abfallenden p-Toluolsulfochlorids zu lösen, ist die o-Toluolsulfinsäure nur wenig erforscht. Sie wurde 1887 von Limpricht[2]) zuerst dargestellt und verhält sich nach den wenigen in der Literatur vorhandenen Angaben in vielen Beziehungen wie die p-Toluolsulfinsäure. Sie läßt sich nach dem gleichen Verfahren herstellen[3]) wie diese und bildet auch die entsprechenden Zersetzungsprodukte[4]); z. B. beim Kochen mit Wasser entsteht das o-Toluoldisulfoxyd und o-Toluolsulfosäure. Ebenso bilden sich auch alle Reduktionsprodukte analog den bekannten Paraverbindungen. Diese o-Toluolsulfinsäure wurde nun mit molekularen Mengen von Anilin bzw. Anilinchlorhydrat verschmolzen.

Bei der Ausführung dieser Versuche zeigte sich vor allem der Vorteil des von mir abgeänderten Verfahrens. Während ich bei Anwendung von freiem Anilin weder in den wässerigen noch in den salzsauren Auszügen kristallisierte Produkte fassen konnte, gelang es beim Erhitzen von o-Toluolsulfinsäure mit Anilinchlorhydrat, aus den wässerigen Auskochungen o-toluolsulfosaures p-Thio-o-tolylanilin und mit Salzsäure das p-Thio-o-tolylanilinchlorhydrat zu isolieren.

Die Versuchsergebnisse zeigten tatsächlich, daß durch die verschiedene Ständigkeit der Methylgruppe der o- und p-Toluolsulfinsäure die Ausbeute in ganz analoger Weise beeinträchtigt wird, wie es Meyer[5]) für das o- und m-Toluidin festgestellt hat; es scheint hier die Orthostellung der

---

[1]) Siehe Seite 5 ff.

[2]) Ber. **20** (1887), 1241.

[3]) Gattermann, Ber. **32** (1899), 1140; D.R.P. 95830 (13. 11. 96) [By]. Thomas, Soc. **95**, 343, C. **09** I, 1650.

[4]) Tröger, J. pr. Ch. [2] **54** (1897), 513.

[5]) J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 283.

Methylgruppe die bei den Sulfinsäureschmelzen an und für sich schon in großem Maßstab vor sich gehenden Nebenreaktionen wesentlich zu begünstigen und die Ausbeute an dem Thiotolylamin auf über die Hälfte der bei der p-Toluolsulfinsäureschmelze erreichten herabzudrücken, weshalb ich auch nur die im folgenden näher beschriebenen Untersuchungen über das p-Thio-o-tolylanilin ausführen konnte.

Die Schmelzen wurden ganz analog den mit p-Toluolsulfinsäure hergestellt und verliefen auch in ähnlicher Weise. Die Färbungen der Schmelzen und der Auskochungen waren etwas lebhafter als bei der Schmelze mit der p-Toluolsulfinsäure. Der Hauptunterschied lag in der Ausbeute. Während ich an p-Thio-p-tolylanilin 25% Ausbeute hatte, konnte ich hier nur 10% erreichen; es hat auch hier, wie schon erwähnt, die Stellung der Substituenten unbestreitbar einen erheblichen Einfluß auf den quantitativen Verlauf der Sulfidbildung.

An dieser Stelle möchte ich erwähnen, daß ich auch in der üblichen Weise durch Zusammenbringen der ätherischen Lösungen der beiden Komponenten versuchte, das o-toluolsulfinsaure Anilin herzustellen; es trat aber momentan nicht einmal eine Trübung auf. Erst nach mehrstündigem Stehen erfolgte kristallinische Abscheidung, die aber offenbar ein Gemisch von sulfinsaurem und sulfonsaurem Salz darstellte; der Schmelzpunkt war vollständig unscharf, die Kristalle begannen schon bei ungefähr 110° zu erweichen und erst bei 180° schmolz die Masse vollständig unter starker Bräunung, die Analysenwerte sprachen ebenfalls für diese Annahme.

Analyse:

0,1460 g Substanz gaben 0,3244 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_2NS$:	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3NS$:
C: 62,60%	60,60%	58,83%
H: 6,07%	5,81%	5,70%

Es scheint hier die Bildung des sulfinsauren Salzes nicht sofort und nicht vollständig eingetreten zu sein; die noch vorhandene freie o-Toluolsulfinsäure hat dann wahrscheinlich ganz ähnlich auf das schon vorhandene Salz eingewirkt, wie es Heiduschka[1]) unter verschiedenen Bedingungen für die p-Toluolsulfinsäure festgestellt hat. Nach seiner Angabe „zersetzen sich auch die p-toluolsulfinsauren Salze der primären Amine in ätherischer Lösung, wenn noch freie p-Toluolsulfinsäure in der Lösung vorhanden ist und zwar wirkt hier das sulfinsaure Amin einerseits als Katalysator auf die freie p-Toluolsulfinsäure und andererseits zersetzt es sich selbst nach folgender Gleichung".

$$C_7H_7SO_2 \cdot NH_2C_6H_5 + 2\ C_7H_7SO_2H = C_7H_7SO_3H,\ NH_2C_6H_5 + C_7H_7S_2O_2C_7H_7 + H_2O.$$

o-toluolsulfosaures p-Thio-o-tolylanilin.

$$C_7H_7SO_3H,\ H_2N \cdot C_6H_5 \cdot S \cdot C_7H_7.$$

Bei dem Auskochen der Schmelze mit Wasser wurden fast weiße Kristalle erhalten. Sie wurden gereinigt durch Lösen in Alkohol, Entfärben dieser Lösung mit Tierkohle und Ausfällen mit Äther. Auf diese Weise wurden rein weiße Kristalle erhalten vom Schmelzpunkt 190°, die leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser waren, unlöslich in Äther und Petroläther. Beim Versetzen der Lösung mit Ammoniak kristallisierte, wie im folgenden genauer beschrieben ist, das freie p-Thio-o-tolylanilin aus. Nach diesem Verhalten und entsprechend den Analysenresultaten liegt hier das o-toluolsulfosaure p-Thio-o-tolylanilin vor.

Analysen:

I. 0,1830 g Substanz gaben 0,4174 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
II. 0,2335 g Substanz verbrauchten (nach Kjeldahl)

$$6{,}33 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ HCl.}$$

[1]) J. pr. Ch. [2] **81** (1910), 320.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3NS_2$:	Gefunden:
C: 61,97%	62,21%
H: 5,46%	5,20%
N: 3,62%	3,80%

Dieses Salz wurde mit wässerigem Ammoniak zersetzt und dadurch die freie Base abgeschieden. Aus der mit Tierkohle gereinigten ätherischen Lösung konnten flache, sechsseitige Pyramiden in gut ausgeprägten, ziemlich großen Kristallen erhalten werden, die aber immer etwas braun angefärbt waren. Die mehrmals gereinigte Base schmolz bei 50°; sie war unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Beim Stehen an der Luft färbte sich die trockene Substanz rot an, heiße verdünnte Salpetersäure färbte die Lösung der Base tiefgelb. Eine schwefelsaure Bichromatlösung wurde reduziert; beim Erwärmen trat bald ein scharfer, chinonartiger Geruch auf, woraus auch hier auf die Parastellung des Schwefelatoms zur Amidogruppe geschlossen werden darf. Zum qualitativen Nachweis der Amidogruppe wurde die Isonitrilreaktion angestellt, die positiv verlief; ebenso die Kuppelung mit R-Salz. Zu diesem Zwecke wurden einige Kubikzentimeter der salzsauren Lösung der Base diazotiert und ein Tropfen der Diazolösung mit einem Tropfen einer Lösung von R-Salz in Soda zusammentreffen lassen. Es erfolgte an den Berührungsstellen sofort eine lebhafte Rotfärbung mit einem Stich ins Blaue. Die Nuance war der des p-Thio-p-tolylanilins ziemlich ähnlich.

Außer diesen qualitativen Reaktionen wurde noch das salzsaure Salz hergestellt und näher untersucht und folgende charakteristischen Reaktionen ausgeführt und die entstehenden Produkte identifiziert. 1. Die Einwirkung von Benzaldehyd und 2. die Einwirkung von Carbanil auf diese Base.

Salzsaures p-Thio-o-tolylanilin.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, HCl.

Das Rohprodukt wurde erhalten bei dem Auskochen der Schmelze mit Salzsäure. Es war durch Farbstoffschmieren ziemlich verunreinigt. Die mit Tierkohle entfärbte alkoholische Lösung wurde nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad eingeengt. Nach dem Erkalten fielen feine, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 137° aus, die in Äther und Wasser so gut wie unlöslich waren und folgende Analysenwerte zeigten:

Analyse:

0,1610 g Substanz gaben 0,0926 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}NClS$:	Gefunden:
Cl: 14,09%	14,22%

Einwirkung von Benzaldehyd auf p-Thio-o-tolylanilin.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit der theoretischen Menge Benzaldehyd versetzt und erwärmt. Hiebei trat keine sichtliche Reaktion ein; ebensowenig bei eintägigem Stehen unter Luftabschluß. Erst nach dem Hinzufügen von wenig konzentrierter Salzsäure entstanden sofort reichliche kristallinische Ausscheidungen. Nach mehrmaligem Waschen dieses Niederschlages mit Äther resultierte ein hellgelbes Pulver, das entsprechend der Entstehungsart und nach den Analysenresultaten das Chlorhydrat der zu erwartenden Schiff'schen Base war. Aus dem Verhalten der Base bei dieser Kondensation geht hervor, daß die Reaktionsfähigkeit der Amidogruppe des p-Thio-o-tolylanilins gegenüber von Benzaldehyd bedeutend geringer als die des p-Thio-p-tolylanilins[1]) und ungefähr gleich der des p-Thio-p-tolyl-

[1]) Heiduschka, J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 263.

o-toluidins ist, und daß es deshalb zur Anilbildung der kondensierenden Wirkung der Salzsäure bedarf. Der Schmelzpunkt des analysierten, frisch hergestellten Produktes lag bei 195°. Bei längerem Aufbewahren sinkt derselbe rasch, aller Wahrscheinlichkeit nach infolge von Salzsäureabgabe. Das

Benzyliden-p-thio-o-tolylanilinchlorhydrat.

$C_7H_7 \cdot S \cdot C_6H_4N = CH \cdot C_6H_5, HCl.$

ist in Alkohol und Eisessig löslich, unlöslich in Wasser und Äther.

Analyse:

0,1832 g Substanz gaben 0,0756 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}NClS$:	Gefunden:
Cl: 10,44%	10,20%

p-Thio-o-tolyldiphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_7H_7 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Allgemein reagiert die primäre Amidogruppe mit Phenylisocyanat unter Bildung des entsprechenden symmetrischen Diphenylharnstoffes. Es war daher auch hier zu erwarten, daß bei Einwirkung von Carbanil auf die Base der p-Thio-o-tolyldiphenylharnstoff entsteht. Die Reaktion wurde wie folgt ausgeführt: Die Lösung der Base in reinem Äther wurde mit wenig überschüssigem Carbanil versetzt und die Lösung auf dem Wasserbad verdunstet. Es resultierte eine weiße Masse, die mit trockenem, alkoholfreiem Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Auf diese Weise wurden weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 164° erhalten, die in Benzol und alkoholfreiem Äther unlöslich

[2]) Meyer, J. pr. Ch. [2] **68** (1903), 268.

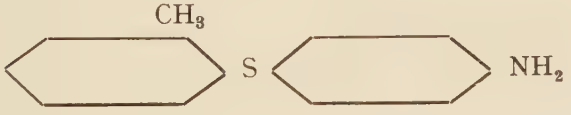
sind, sich aber in Alkohol und auch in Ätheralkohol leicht lösen.

Analyse:

0,1954 g Substanz gaben 0,1340 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_2S$:	Gefunden:
S: 9,59%	9,42%

Die o-Toluolsulfinsäure reagiert also beim Verschmelzen mit Anilinchlorhydrat in ganz ähnlicher Weise wie die Paraverbindung unter Bildung des p-Thio-o-tolylanilins. Die verschiedene Ständigkeit der Methylgruppe macht sich bei dem Schmelzprozeß in der verschieden großen Ausbeute geltend. Durch sein Verhalten Benzaldehyd und Carbanil gegenüber, durch die Chinonbildung bei der Oxydation und durch die Art der Entstehung erscheint es gerechtfertigt, dem Stoff die Konstitutionsformel



zuzuschreiben.

Schluss und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse meiner experimentellen Untersuchungen über Toluolsulfinsäuren lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Beim Verschmelzen von Anilin mit p-Toluolsulfinsäure entsteht bekanntlich p-Thio-p-tolylanilin in ziemlich geringer Ausbeute. Diese Ausbeute läßt sich wesentlich erhöhen, wenn man an Stelle des Anilins Anilinchlorhydrat verwendet.
2. Auch Thionylchlorid, Thioessigsäure und Propionsäureanhydrid gegenüber verhält sich p-Thio-p-tolylanilin wie ein normales, primäres aromatisches Amin.
3. Das salzsaure p-Thio-p-tolylanilin reagiert mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Vanillin unter Bildung der Chlorhydrate der betreffenden Schiffschen Basen. Ferner lassen sich durch direkte Einwirkung von Bromsalicylaldehyd und Isophtalaldehyd auf die freie Base die entsprechenden normalen Kondensationsprodukte erhalten.
4. Beim Verschmelzen der p-Toluolsulfinsäure mit Dimethylanilin konnte eine Sulfidbildung nicht beobachtet werden.
5. Analog wie beim Verschmelzen von p-Toluolsulfinsäure mit Anilin entstehen auch mit o-Anisidin und o-Chloranilin das eine Mal p-Thio-p-tolyl-o-anisidin, das andere Mal p-Thio-p-tolyl-o-chloranilin, die durch die Herstellung verschiedener Derivate charakterisiert wurden. p-Chloranilin reagiert nicht in derselben Weise.

6. Die o-Toluolsulfinsäure verhält sich beim Verschmelzen mit Anilinchlorhydrat wie die p-Toluolsulfinsäure. Es entsteht das p-Thio-o-tolylanilin, dessen Konstitution durch verschiedene Reaktionen und Derivate ermittelt wurde.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

Über die Schmelze der p-Toluolsulfinsäure mit Anilin 10
p-toluolsulfosaures p-Thio-p-tolylanilin 16
Thionyl-p-thio-p-tolylanilin 19
p-Thio-p-tolylacetanilid 20
Propionyl-p-thio-p-tolylanilin 21
1, 3, 4-Bromoxybenzyliden-p-thio-p-tolylanilin 22
m-Xylylidendi-p-thio-p-tolylanilin 23
Benzyliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat 25
o-Oxybenzyliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat 25
Vanilliden-p-thio-p-tolylanilinchlorhydrat 26
Schmelzversuche mit Dimethylanilin und p-Toluolsulfinsäure 27

Über das Verhalten von o-Anisidin und o-Chloranilin gegen p-Toluolsulfinsäure 30
p-toluolsulfinsaures o-Anisidin 32
p-toluolsulfosaures o-Anisidin 33
p-Thio-p-tolyl-o-anisidinchlorhydrat 33
p-Thio-p-tolyl-o-anisidinsulfat 34
p-Thio-p-tolyl-o-methoxydiphenylharnstoff 34
Einwirkung von Benzaldehyd auf o-Anisidin und p-Thio-p-tolyl-o-anisidin 35
p-toluolsulfinsaures o-Chloranilin 36
p-toluolsulfosaures o-Chloranilin 36
p-Thio-p-tolyl-o-chloranilinchlorhydrat 37
p-Thio-p-tolyl-o-chloranilinsulfat 37
p-Thio-p-tolyl-o-chlordiphenylharnstoff 38
p-Thio-p-tolyl-o-chlordiphenylthioharnstoff 38
p-toluolsulfinsaures p-Chloranilin 40
p-toluolsulfosaures p-Chloranilin 41

Über das Verhalten des Anilins gegen o-Toluolsulfinsäure . . . 42

o-toluolsulfosaures p-Thio-o-tolylanilin 45
p-Thio-o-tolylanilinchlorhydrat 47
Benzyliden-p-thio-o-tolylanilinchlorhydrat 48
p-Thio-o-tolyldiphenylharnstoff 48

Zusammenfassung und Schluss 50

Lebenslauf.

Ich, Hans Langkammerer, wurde geboren am 21. Mai 1887 zu Ansbach als Sohn des Fabrikanten Karl Langkammerer und bin protestantischer Konfession. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule meiner Geburtsstadt trat ich im Herbst 1897 in die 1. Klasse des humanistischen Gymnasiums Ansbach ein, das ich 1906 mit dem Reifezeugnis verließ, um mich an der Kgl. Universität München, der ich seitdem angehöre, dem Studium der Chemie und Nahrungsmittelchemie zu widmen. Im Februar 1909 bestand ich den anorganischen, im Juli den organischen Teil der Verbandsprüfung, im November die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Im März 1911 unterzog ich mich mit Erfolg der Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Seit dem Wintersemester 1909/10 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.